

#2
Rec'd PCT/PTO 14 MAR 2003 PCT/JP03/11729

10/527752 12.09.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 1 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 7 5 3 1 2
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 7 5 3 1 2]

REC'D 30 OCT 2003

WIPO PCT

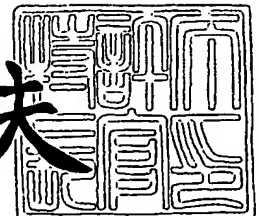
出 願 人 帝 人 株 式 会 社
Applicant(s):

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 0 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P36779

【提出日】 平成15年 3月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研
究センター内

【氏名】 佐々木 毅

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研
究センター内

【氏名】 松村 俊一

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研
究センター内

【氏名】 城戸 伸明

【特許出願人】

【識別番号】 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0203001

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透気度が $3600\text{ sec}/100\text{ cc}$ 以下であり、表裏面の表面開孔率が $10\sim70\%$ で、空隙率が $50\sim90\%$ であり、かつ表面および裏面の水浸透性が $300\text{ sec}/\mu\text{L}$ 以下であることを特徴とするメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜。

【請求項2】 メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー (A) とアミド系溶媒 (B) とからなる濃度が $3\sim30$ 重量%のポリマー溶液 (C) を支持体にキャストし、該キャスト物を $-20\sim30^{\circ}\text{C}$ の温度範囲にあるメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質を含有するアミド系凝固液に浸漬して凝固させ、次いで洗浄、熱処理することを特徴とするメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜の製造方法。

【請求項3】 ポリマー溶液 (C) に、アミド系凝固液に可溶な多価アルコール性物質 (D) を少なくとも1種類含有させることを特徴とする請求項2記載のメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜の製造方法。

【請求項4】 多価アルコール性物質 (D) がポリエチレングリコールである請求項3記載のメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜の製造方法。

【請求項5】 多価アルコール性物質 (D) がポリヒドロキシメタクリル酸エステルおよびその共重合体である請求項3記載のメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜の製造方法。

【請求項6】 多価アルコール性物質 (D) がポリマー 100 重量部に対して $0.1\sim100$ 重量部含有させることを特徴とする請求項3～5記載のメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜の製造方法。

【請求項7】 請求項2～6のいずれかの方法で得られる透気度が $3600\text{ sec}/100\text{ cc}$ 以下であり、表裏面の表面開孔率が $10\sim70\%$ で、空隙率が $50\sim90\%$ であり、かつ表面および裏面の水浸透性が $300\text{ sec}/\mu\text{L}$ 以

下であることを特徴とするメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は表裏面の開孔率が高く、空気や水などの物質の透過性および含浸性、また力学的強度に優れる耐熱性のメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、多孔膜としてはポリプロピレンを始めとしたポリオレフィン系のものが知られているが、これらは耐熱性に乏しく、例えば電子基板のプリプレグのような180℃を超える耐熱性が要求されるような用途などでは、膜および孔の熱収縮による寸法変化が大きいため、多孔膜としての機能が低下もしくはなくなるなどの問題が発生していた。

【0003】

それに代わる耐熱性に優れた多孔膜として、芳香族ポリアミド系多孔膜が知られている。芳香族ポリアミド系多孔膜は耐熱性だけでなく、耐薬品性、機械的強度にも優れるため、電子基板のプリプレグ以外にも耐熱性フィルターやコンデンサおよび電池用セパレータなど、様々な用途への展開が期待されている（例えば、特許文献1～4参照）。

【0004】

しかしながら、これらの特許文献による芳香族ポリアミド系多孔膜は、いずれも製膜ドープに溶解性の向上や孔径を制御する目的で、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩等の無機塩を添加しているため、使用する用途によっては残留する無機塩が問題になることがあり、これを除去するために洗浄を強化する必要から生産効率が低下するという問題があった。

【0005】

一方、このような用途では水、有機溶媒だけでなく各種電解液や硬化性樹脂を多孔膜内部に均一に生産性良く含浸させる必要がある。例えば、非水電解液電池

用の電解液は、一般的に高誘電率である環状エステル類と低粘度溶媒である鎖状エステル類の混合物が使用されるが、混合比によっては電解液の表面エネルギーが上昇し、多孔膜に対する濡れ性が悪くなり、均一に浸透させるのが困難になる場合がある。そのため、表面エネルギーの高い電解液を均一に浸透させるために、多孔膜の濡れ性を向上させる、つまり表面エネルギーの低い多孔膜が要求されている。オレフィン系樹脂やフッ素系樹脂、さらにポリスルホン系樹脂からなる多孔膜に関しては、表面エネルギーを低くする試みが多く成されており、その手法も多岐に渡っているが、芳香族ポリアミド系多孔膜の濡れ性を向上させる技術は、報告されていないのが現状である。

【0006】**【特許文献1】**

特開昭60-187308号公報、1頁

【0007】**【特許文献2】**

特許第2623331号公報、1頁

【0008】**【特許文献3】**

特開平11-250890号公報、1頁

【0009】**【特許文献4】**

特開2002-37906号公報、1頁

【0010】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、従来から知られている各種フィルター用途や、電子回路用基板用途、コンデンサや電池用セパレータにおいても好適に使用することが可能な、表裏面の高开孔率、膜全面にわたる均一な空隙率、さらに液体の高浸透性を満足する、耐熱性に優れるメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜を生産性良く提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記の課題を解決するため鋭意研究し、本発明に到達した。すなわち、本発明は

1. 透気度が $3600\text{ sec}/100\text{ cc}$ 以下であり、表裏面の表面開孔率が $10\sim70\%$ で、空隙率が $50\sim90\%$ であり、かつ表面および裏面の水浸透性が $300\text{ sec}/\mu\text{L}$ 以下であることを特徴とするメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜。
2. メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー (A) とアミド系溶媒 (B) とからなる濃度が $3\sim30$ 重量%のポリマー溶液 (C) を支持体にキャストし、該キャスト物を $-20\sim30^{\circ}\text{C}$ の温度範囲にあるメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質を含有するアミド系凝固液に浸漬して凝固させ、次いで洗浄、熱処理することを特徴とするメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜の製造方法。
3. ポリマー溶液 (C) に、アミド系凝固液に可溶な多価アルコール性物質 (D) を少なくとも1種類含有させることを特徴とする上記に記載のメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜の製造方法。
4. 多価アルコール性物質 (D) がポリエチレングリコールである上記に記載のメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜の製造方法。
5. 多価アルコール性物質 (D) がポリヒドロキシメタクリル酸エステルおよびその共重合体である上記に記載のメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜の製造方法。
6. 多価アルコール性物質 (D) がポリマー 100 重量部に対して $0.1\sim100$ 重量部含有させることを特徴とする上記に記載のメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜の製造方法。
7. 上記に記載のいずれかの方法で得られる透気度が $3600\text{ sec}/100\text{ cc}$ 以下であり、表裏面の表面開孔率が $10\sim70\%$ で、空隙率が $50\sim90\%$ であり、かつ表面および裏面の水浸透性が $300\text{ sec}/\mu\text{L}$ 以下であることを特徴とするメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜。

【0012】

以下、本発明について詳しく説明する。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明においてメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー (A) とはメタ芳香族ジアミンとメタ芳香族ジカルボン酸ハライドとの重縮合によって得られるポリマー、およびメタ芳香族ジアミンとメタ芳香族ジカルボン酸ハライドとの総量に対しモル基準で、アミン成分またはカルボン酸成分としての共重合率がそれぞれ40モル%以下の割合で、パラ芳香族ジアミン、パラ芳香族ジハライド、脂肪族ジアミン、脂肪族ジカルボン酸ジハライドや脂環族ジアミン、脂環族ジカルボン酸ジハライドを使用し重縮合して得られるポリマーである。

【0014】

具体的にはメタ芳香族ジアミンとしては1, 3-フェニレンジアミン、1, 6-ナフタレンジアミン、1, 7-ナフタレンジアミン、2, 7-ナフタレンジアミン、3, 4'-ビフェニルジアミン等、またメタ芳香族ジカルボン酸ハライドとしてはイソフタル酸、1, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 7-ナフタレンジカルボン酸、3, 4'-ビフェニルジカルボン酸等のジカルボン酸ジハライドが挙げられる。これらのうちでメタ芳香族ジアミンとしては1, 3-フェニレンジアミンが、またメタ芳香族ジカルボン酸ハライドとしてはイソフタル酸ジハライドを用いることが得られる多孔膜の物性の面およびコストの点で好ましい。

【0015】

また共重合モノマーについては、具体的にはパラ芳香族ジアミンとしてパラフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノビフェニル、2-メチル-パラフェニレンジアミン、2-クロロ-パラフェニレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル等を、パラ芳香族ジカルボン酸ジクロライドとしてテレフタル酸クロライド、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸クロライド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸クロライド等のジカルボン酸ジハライド、脂肪族ジアミンとしてヘキサレンジアミン、デカンジアミン、ドデカンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等、また脂肪族ジカルボン酸としてエチレンジカルボン酸、ヘキサメチレンジカルボン酸等のジカルボン酸

ジハライドを挙げることができる。これらのジアミン、ジカルボン酸ハライドはそれぞれ1種類だけ使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

【0016】

本発明におけるメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーは下式(1)

【0017】

【数1】

対数粘度(単位: dL/g) $= \ln(T/T_0)/C$ (1)

T: メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー0.5gをN-メチル-2-ピロリドン100mLに溶解した溶液の30℃における毛細管粘度計の流動時間

T₀: N-メチル-2-ピロリドンの30℃における毛細管粘度計の流動時間

C: ポリマー溶液中のポリマー濃度 (g/dL)

の対数粘度で表して、0.8~2.5 dL/g 、好ましくは1.0~2.2 dL/g の範囲のポリマーが好ましい。対数粘度が0.8 dL/g よりも低いと十分な膜強度が得られず、対数粘度が2.5 dL/g を超えると安定なポリマー溶液を得ることが困難になり、均一な多孔膜が得られなくなるため好ましくない。

【0018】

本発明のメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜は、透気度が3600 sec/100cc 以下であり、表裏面の表面開孔率が10~70%で、空隙率が50~90%であり、かつ表面および裏面の水浸透性が300 $\text{sec/}\mu\text{L}$ 以下であることを特徴とする。

【0019】

本発明において透気度とは、JIS P8117に準拠して測定した値である。本発明のメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜は3600 sec/100cc 以下の透気度を有している。透気度が3600 sec/100cc よりも大きい場合には、多孔の連続構造が充分でなくフィルターやセパレータ、プリプレグの基材、電子パッケージ基板の芯剤に使用するのに好ましくない。透気度の好ましい範囲は用途や使用する環境に依存するが、例えばプリプレグの基材、電子パッケージ基板の芯材として使用する場合は、10~3600 sec/100cc の範囲が好ましく、10~2000 sec/100cc の範囲がより

好ましい。

【0020】

さらに、本発明のメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜は、空隙率が50～90%である。空隙率とは、多孔体中に占める空隙の割合を示しており、以下の式(2)

【0021】

【数2】

$$\text{空隙率 (\%)} = (1 - \rho_f / \rho_0) \times 100 \quad (2)$$

ρ_0 = 使用したポリマーの真密度、 ρ_f = 多孔膜の見かけ密度より算出できる。

【0022】

空隙率が50%以上であることが、多孔膜としての機能を発現する上で好ましく、90%以下であることが、多孔膜の強度を保持する上で好ましい。空隙率は、さらに好ましくは、55～85%であり、より好ましくは、60～80%である。

【0023】

本発明のメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜は、表裏面の表面開孔率がいずれも10～70%であることを特徴とする。表面開口率が、10%以上であることが、液体や樹脂などを均一に含浸させる上で好ましく、70%以下であることが、多孔膜の強度を保持する上で好ましい。表面開口率はさらに好ましくは、20～65%であり、より好ましくは、25～60%である。なお、こうした表面開口率は、SEM観察などによる表面写真を画像処理することにより算出することが可能である。

【0024】

本発明のメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜は、表面および裏面の水浸透性が300 sec/ μ L以下であることを特徴とする。本発明における多孔膜に対する液体の浸透性は、表面張力が大きい液体ほど悪化することがわかっており、表面張力の大きい水に対する浸透性が300 sec/ μ L以下であることにより、他の液体に対する浸透性も良好であることが期待できる。水浸透

性は、 23°C 50% RH 雰囲気にて 24 時間以上放置した多孔膜の表面および裏面に、JIS K6768 に規定されている表面張力が $730\ \mu\text{N}/\text{cm}$ のぬれ張力試験液を $1\ \mu\text{L}$ 滴下し、この試験液が完全に多孔膜の内面に浸透する時間を測定することによって評価できる。水浸透性が $300\ \text{sec}/\mu\text{L}$ よりも大きい場合、液状物を多孔膜の内部に均一に含浸させるのに時間がかかるだけでなく、場合によっては均一に含浸させることができないため好ましくない。水浸透性の好ましい範囲は用途や使用する環境に依存するが、例えばプリプレグの基材、電子パッケージ基板の芯材として使用する場合は、水浸透性が $1\sim 300\ \text{sec}/\mu\text{L}$ の範囲が好ましく、 $1\sim 200\ \text{sec}/\mu\text{L}$ の範囲がより好ましい。

【0025】

本発明の多孔膜は、前述したメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー (A) をアミド系溶媒 (B) に溶解して得られるポリマー溶液 (以下ドープという) (C) を支持体上にキャストし、該キャスト物を $-20\sim 30^{\circ}\text{C}$ の温度範囲にあるメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質を含有するアミド系凝固液に浸漬して凝固させ、次いで洗浄、熱処理することによって得ることができる。

【0026】

本発明においてドープ (C) 中のポリマー濃度としては好ましくは $3\sim 30$ 重量%、より好ましくは $5\sim 20$ 重量%である。ドープ形成に使用できるアミド系溶媒 (B) としては N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等の極性溶媒が挙げられるがこれらに限定されるものではなく、本発明の目的に反しない限り、本発明に係るポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーを溶解するものであって、アミド基を含有するものであればどのようなものでも良い。

【0027】

また、液体浸透性や表面開孔率を制御する目的で、ドープ (C) 中へアミド系凝固液に可溶な多価アルコール性物質 (D) が少なくとも 1 種類含有していることがより好ましい。多価アルコール性物質 (D) としては、分子中に水酸基を 2 つ以上有し、 30°C の温度で該凝固液に対して 1 重量%以上溶解するものが好ま

しく用いられる。具体的に好ましい化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のジオール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートおよびその共重合体、グリセリンおよびその誘導体等が挙げられる。これらのうち、得られる多孔膜の表面開孔率の制御の容易さを考慮した場合、ポリエチレングリコール、ポリヒドロキシアルキルメタアクリレートを使用することが特に好ましい。分子中に水酸基を2つ以上有する化合物として、ポリビニルアルコールやエチレンビニルアルコール共重合体も挙げられるが、これらの化合物は30℃におけるアミド系凝固液にほとんど溶解しないため、多孔膜中に多量のポリマーが残留し、多孔膜の耐熱性を低下させるため好ましくない。

【0028】

本発明におけるドープ（C）中のアミド系凝固液に可溶な多価アルコール性物質（D）の含有量は、ポリマー100重量部に対して100重量部以下であることが好ましい。この理由は、多価アルコール性物質（D）の含有量が10.0重量部よりも多いと、得られる多孔膜に多価アルコール性物質（D）が残留しやすくなり、耐熱性を低下させるためである。また、多価アルコール性物質（D）は多孔膜の物性を制御する目的で添加するため、使用する用途によっては必ずしも添加を必要とはせず、従って添加量の下限は特に制限はない。

【0029】

本発明におけるドープ（C）をキャストする支持体としては、例えばガラス基板、スチールベルトやドラム、またはポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等のポリマーフィルムが挙げられるが、本発明における生産性を考慮した場合、ポリマーフィルムを使用することが好ましい。これらのポリマーフィルムにはシリコン等の離形処理やコロナ放電処理等が施されていてもよい。

【0030】

ドープの温度はとくに制限はなく、その粘度が1～2,000 Poiseの間を選択するのが好ましく、望ましくは5～500 Poiseの間になるよう選択する。またキャスト物の形状をシート状に保つため、支持体および支持体周辺の雰囲気温度範囲を選択し、また、支持体周辺の雰囲気を送風等によって調節する

ことも本発明を実施する場合に有効である。雰囲気温度は、使用するポリマーの種類、ドーブ粘度、ドーブ濃度にも依存するが、概略5℃～50℃の範囲である。

。

【0031】

アミド系凝固液に使用するアミド系溶媒としては、具体的にはN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられ、多孔構造の制御性の観点から好ましくはN-メチル-2-ピロリドンが挙げられる。

【0032】

また、アミド系凝固液に使用するメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーに非相溶な物質としては、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーおよびアミド系溶媒に対して不活性であり、かつ当該アミド系溶媒と相溶性を有する物質である。具体的には、水、低級アルコール、低級エーテル等各種の物を使用することが可能であるが、水を用いることが得られる膜特性、経済性の点からより好ましい。また、これらの混合物を使用することもできる。

【0033】

凝固液中のアミド系溶媒の濃度としては例えば水との混合溶液とする場合は凝固液全体に対し50重量%～75重量%であり、より好ましくは55重量%～70重量%である。アミド系溶媒の濃度が50重量%未満の場合、表面の開孔率が低くなり、透気度、水浸透性が低下するため好ましくない。また、濃度が75重量%を超える場合、自立した多孔膜となるのに時間がかかるため生産性の観点からも好ましくない。

【0034】

アミド系凝固液の温度は-20～30℃と低温に設定することが好ましく、より好ましくは-10～20℃である。凝固浴の温度を-20～30℃とし、製膜することにより、水浸透性が良好なメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜を得ることができる。

【0035】

凝固された多孔膜である該キャスト物は次に水洗工程に移され、そこで水によ

って洗浄される。この時の温度は多孔形状に影響をほとんど与えないため特に限定されるものではない。またこの工程は省略することも可能である。

【0036】

乾燥は任意の程度に行えばよく、通常は水切りと呼ばれる程度のニップロール処理による乾燥から熱風乾燥機等による本格的乾燥までを含む。

【0037】

また本発明の多孔膜に、より高温までの耐熱性を付与するために、凝固処理後得られたポリアミド多孔膜をポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーに対し非相溶性物質を含有するアミド系溶媒からなる浴中に浸漬処理することによって結晶化を促進しても良い。浸漬処理浴に有用なアミド系溶剤としては具体的にはN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等が挙げられ、好ましくはN-メチル-2-ピロリドンを使用する。またポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーおよびアミド系溶媒に対して不活性でありポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーに相溶性を有さずかつ当該アミド系物質と相溶性を有する物質としては、水、低級アルコール、低級エーテル等各種の物を使用できるが、水を用いることが得られる膜特性、経済性の点からより好ましい。これらの混合物を使用することもできる。

【0038】

浸漬処理浴中のアミド系溶剤の濃度は50～80重量%であるのが好ましく、より好ましくは60～70重量%である。また温度は50～98℃であるのが好ましく、より好ましくは60～90℃である。浸漬処理浴中のアミド系溶剤の濃度が80重量%を超えるとポリアミド多孔膜の溶解が起こって多孔構造が破壊されることがあり、50重量%未満では結晶化が十分に進行しないことがある。また浸漬処理浴の温度が50℃未満であるとポリアミド多孔膜の結晶化が進行しないか、あるいは進行しにくくなることがあり、98℃を超えるとポリアミド多孔膜の溶解が起こり多孔構造が破壊されることがある。浸漬処理後ポリアミド多孔膜は水中に導入されて洗浄され、次いで乾燥されるのが良い。その水洗及び乾燥は凝固処理後の水洗及び乾燥に関して前述したように特に制限はない。

【0039】

本発明の多孔膜に、熱に対する寸法安定性を付与するために、熱処理を実施しても良い。非晶性多孔膜に対する熱処理の条件としては、200℃～300℃の温度で実施するのが好ましい。200℃未満の熱処理の場合、寸法安定性を向上させる効果が少ないため好ましくなく、300℃を超えるとポリマーのガラス転移点を超えるため、多孔構造が破壊されることがあり好ましくない。より好ましい温度範囲としては、240℃～280℃である。また、結晶性多孔膜に対する熱処理の条件としては、200℃～380℃の温度で実施するのが好ましい。200℃未満の熱処理の場合、寸法安定性を向上させる効果が少ない場合があり、380℃を超えるとポリマーの分解が起こることがある。より好ましい温度範囲としては、240℃～340℃である。熱処理を実施する時間は得られる膜特性や生産性を勘案して適宜決めればよく、特に制限はない。

【0040】

本発明のメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜は、上記の方法で製造することが可能であり、透気度が3600 sec/100 cc以下であり、かつ空隙率が50～90%である。さらに表裏面の表面開孔率が何れも10～70%で、かつ表面および裏面の水浸透性が300 sec/ μ L以下である。

【0041】

本発明のメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜は、力学的強度に優れ、良好な物質透過性を有しているため、各種精密フィルター類に使用できるだけでなく、各種液状物の含浸も容易に行えるため、例えば、エポキシ樹脂などの硬化性樹脂を含浸してプリプレグとして良好に用いることができ、さらに多層配線基板、電子パッケージ基板等の芯剤としても好適に用いることができる。

【0042】

【実施例】

以下に実施例により本発明を詳述する。但し、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。なお、フィルムの測定方法は以下の通りである。

【0043】

(1) 表面開孔率

分解能4～7 nmの走査電子顕微鏡で観察した倍率2000倍の表面写真を縦

150×横200mmで現像し、スキャナーを使用して10万ピクセル/30000mm²の解像度で、直径0.01μm以上の各孔についてピクセル数を算出し、その総和を開孔部分のピクセル数とする。

表面開孔率=各孔の総和ピクセル/10万ピクセル*100 (%)

【0044】

(2) 平均孔径

分解能4~7nmの走査電子顕微鏡で観察した倍率2000倍の表面写真を縦150×横200mmで現像し、スキャナーを使用して10万ピクセル/30000mm²の解像度で、直径0.01μm以上の各孔についてピクセル数を算出し、細孔側から各孔のピクセル数を累積し、表面開孔率の1/2に達成した時のピクセル数を有する孔の径を平均開孔径とする。

【0045】

(3) 空隙率

乾燥後の多孔膜をA(mm)×B(mm)の大きさにカットし、厚みC(mm)、重量D(g)を測定する(A, B, C, Dは適宜選択する)。以上より見かけ密度Eを以下の式で求め、さらに使用したポリマーの真密度Fから空隙率を算出した。真密度は使用したポリマーの無孔フィルムを作成し、JIS K0061に準拠した密度こうばい管法で求めた。実施例で使用したポリメタフェニレンイソフタルアミドの真密度は1.338g/cm³であった。

【0046】

【数3】

見かけ密度 $E = D / (A \times B \times C) \times 1000$ (g/cm³)

空隙率 $= (1 - E / F) \times 100$ (%)

【0047】

(4) 透気度

JIS P8117に準拠し、0.879g/mm²の圧力で100ccの空気が透過する時間を求めた。

【0048】

(5) 引張り試験

J I S K 7 1 1 0 に準拠し、23℃、50%RHの雰囲気下で引張り速度10mm/分で試験を行い、引張り強度、破断伸度、ヤング率を測定した。

【0049】

(6) 水浸透性

23℃50%RH雰囲気に24時間以上放置した多孔膜の表面および裏面に、J I S K 6 7 6 8 に規定されている表面張力が730 μ N/cmのぬれ張力試験液を1 μ L滴下し、この試験液が完全に多孔膜の内面に浸透する時間を測定した。

【0050】

[実施例1]

ポリメタフェニレンイソフタルアミド(帝人(株)製C o n e x)(I V (NMP)=1.4)をN-メチル-2-ピロリドンに溶解させ、ポリメタフェニレンイソフタルアミドの濃度が10重量%となるように調整した。このドープをポリプロピレンフィルムに厚み100 μ mとなるように流延し、次いでN-メチル-2-ピロリドン60重量%と水40重量%とからなる0℃の凝固浴に10分間投入した。この後ポリプロピレンフィルムから凝固膜を剥離し、30℃の水浴中に30分間浸漬した後、120℃で30分間処理し、次いで270℃の温度で30分間処理することによってポリメタフェニレンイソフタルアミドの多孔膜を得た。

【0051】

得られた多孔膜の膜厚は42 μ mで、空隙率は63%、表面の開孔率が24%、裏面の開孔率が26%、表面の平均孔径が1.6 μ m、裏面の平均孔径が0.7 μ mであった。透気度は265秒/100ccであり、良好な気体透過性を示し、また、引張り強度は27MPa、破断伸度は55%、ヤング率は900MPaと良好な力学的強度を示した。また水浸透性は表面が150sec/ μ L、裏面が130sec/ μ Lであり、液状物の浸透性に優れる多孔膜であった。得られた多孔膜に、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂を主成分とする熱硬化性樹脂溶液をディッピングにより含浸させたところ、良好な含浸性を示し、このシートを120℃で乾燥させたものは、プリプレグとして良好な銅箔との接着性を

有するものであった。

【0052】

〔実施例2〕

ポリメタフェニレンイソフタルアミド（帝人（株）製C o n e x）（I V（NMP）＝1.4）をN-メチル-2-ピロリドンに溶解させ、さらにポリエチレングリコール（和光純薬工業製、平均分子量1000）を添加して、ポリメタフェニレンイソフタルアミドの濃度が10重量%、ポリエチレングリコールの濃度が0.5重量%となるように調整した。このドープをポリプロピレンフィルムに厚み100 μ mとなるように流延し、次いでN-メチル-2-ピロリドン60重量%と水40重量%とからなる0℃の凝固浴に10分間投入した。この後ポリプロピレンフィルムから凝固膜を剥離し、30℃の水浴中に30分間浸漬した後、120℃で30分間処理し、次いで270℃の温度で30分間処理することによってポリメタフェニレンイソフタルアミドの多孔膜を得た。

【0053】

得られた多孔膜の膜厚は42 μ mで、空隙率は66%、表面の開孔率が25%、裏面の開孔率が43%、表面の平均孔径が1.1 μ m、裏面の平均孔径が1.0 μ mであった。透気度は266秒/100ccであり、良好な気体透過性を示し、また、引張り強度は28MPa、破断伸度は53%、ヤング率は850MPaと良好な力学的強度を示した。また水浸透性は表面が80sec/ μ L、裏面が75sec/ μ Lであり、液状物の浸透性に優れる多孔膜であった。得られた多孔膜を、実施例1と同様に臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂を主成分とする熱硬化性樹脂溶液をディッピングにより含浸させたところ、良好な含浸性を示した。このシートを120℃で乾燥させたものは、プリプレグとして良好な銅箔との接着性を有するものであった。

【0054】

〔実施例3〕

ポリメタフェニレンイソフタルアミド（帝人（株）製C o n e x）（I V（NMP）＝1.4）をN-メチル-2-ピロリドンに溶解させ、さらにポリエチレングリコール（和光純薬工業製、平均分子量200万）を添加して、ポリメタフ

フェニレンイソフタルアミドの濃度が10重量%、ポリエチレングリコールの濃度が0.05重量%となるように調整した。このドープをポリプロピレンフィルムに厚み100 μ mとなるように流延し、次いでN-メチル-2-ピロリドン60重量%と水40重量%とからなる20℃の凝固浴に5分間投入した。この後ポリプロピレンフィルムから凝固膜を剥離し、30℃の水浴中に30分間浸漬した後、120℃で30分間処理し、次いで270℃の温度で30分間処理することによってポリメタフェニレンイソフタルアミドの多孔膜を得た。

【0055】

得られた多孔膜の膜厚は45 μ mで、空隙率は66%、表面の開孔率が26%、裏面の開孔率が27%、表面の平均孔径が1.0 μ m、裏面の平均孔径が0.7 μ mであった。透気度は300秒/100ccであり、良好な気体透過性を示し、また、引張り強度は27MPa、破断伸度は55%、ヤング率は890MPaと良好な力学的強度を示した。また水浸透性は表面が72sec/ μ L、裏面が68sec/ μ Lであり、液状物の浸透性に優れる多孔膜であった。得られた多孔膜を、実施例1と同様に臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂を主成分とする熱硬化性樹脂溶液をディッピングにより含浸させたところ、良好な含浸性を示した。このシートを120℃で乾燥させたものは、プリプレグとして良好な銅箔との接着性を有するものであった。

【0056】

[実施例4]

ポリメタフェニレンイソフタルアミド（帝人（株）製ConeX）（IV（NMP）=1.4）をN-メチル-2-ピロリドンに溶解させ、さらにポリ（2-ヒドロキシエチルメタクリレート）（アルドリッチ製、平均分子量30万）を添加して、ポリメタフェニレンイソフタルアミドの濃度が10重量%、ポリ（2-ヒドロキシエチルメタクリレート）の濃度が0.1重量%となるように調整した。このドープをポリプロピレンフィルムに厚み100 μ mとなるように流延し、次いでN-メチル-2-ピロリドン60重量%と水40重量%とからなる20℃の凝固浴に5分間投入した。この後ポリプロピレンフィルムから凝固膜を剥離し、30℃の水浴中に30分間浸漬した後、120℃で30分間処理し、次いで2

70℃の温度で30分間処理することによってポリメタフェニレンイソフタルアミドの多孔膜を得た。

【0057】

得られた多孔膜の膜厚は50 μm で、空隙率は72%、表面の開孔率が24%、裏面の開孔率が25%、表面の平均孔径が1.2 μm 、裏面の平均孔径が0.7 μm であった。透気度は250秒/100ccであり、良好な気体透過性を示し、また、引張り強度は25MPa、破断伸度は60%、ヤング率は820MPaと良好な力学的強度を示した。また水浸透性は表面が120sec/ μL 、裏面が150sec/ μL であり、液状物の浸透性に優れる多孔膜であった。得られた多孔膜を、実施例1と同様に臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂を主成分とする熱硬化性樹脂溶液をディッピングにより含浸させたところ、良好な含浸性を示した。このシートを120℃で乾燥させたものは、プリプレグとして良好な銅箔との接着性を有するものであった。

【0058】

【発明の効果】

本発明により、表裏面の開孔率が高く、物質透過性、含浸性、力学的強度に優れる耐熱性のメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜を得ることができる。本発明により得られたメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜は各種精密フィルター類に使用できるだけでなく、コンデンサ、電池用のセパレータ、さらにはプリプレグの基材、多層配線基板、電子パッケージ基板等の芯剤として好適に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は表裏面の開孔率が高く、空気や水などの物質の透過性および含浸性、また力学的強度に優れる耐熱性のメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜およびその製造方法を提供することにある。

【解決手段】 透気度が $3600 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ 以下であり、表裏面の表面開孔率が $10 \sim 70\%$ で、空隙率が $50 \sim 90\%$ であり、かつ表面および裏面の水浸透性が $300 \text{ sec} / \mu\text{L}$ 以下であることを特徴とするメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜。メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーとアミド系溶媒とからなる濃度が $3 \sim 30$ 重量%のポリマー溶液を支持体にキャストし、該キャスト物を $-20 \sim 30^\circ\text{C}$ の温度範囲にあるメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質を含有するアミド系凝固液に浸漬して凝固させ、次いで洗浄、熱処理することにより製造できる。

【選択図】 なし

特願 2003-075312

出願人履歴情報

識別番号

[000003001]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

氏 名

帝人株式会社